

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6547271号
(P6547271)

(45) 発行日 令和1年7月24日(2019.7.24)

(24) 登録日 令和1年7月5日(2019.7.5)

| | | |
|---------------------------------|---------|----------|
| (51) Int.Cl. | F I | |
| C 2 3 C 14/34 (2006.01) | C 2 3 C | 14/34 S |
| C 2 3 C 16/54 (2006.01) | C 2 3 C | 16/54 |
| C 2 3 C 16/455 (2006.01) | C 2 3 C | 16/455 |
| C 2 3 C 14/56 (2006.01) | C 2 3 C | 14/56 A |
| H O 1 L 21/316 (2006.01) | H O 1 L | 21/316 B |

請求項の数 8 (全 9 頁)

| | | | |
|-----------|------------------------------|-----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願2014-210299 (P2014-210299) | (73) 特許権者 | 000003193 凸版印刷株式会社 東京都台東区台東1丁目5番1号 |
| (22) 出願日 | 平成26年10月14日(2014.10.14) | (74) 代理人 | 110001276 特許業務法人 小笠原特許事務所 |
| (65) 公開番号 | 特開2016-79438 (P2016-79438A) | (72) 発明者 | 今 真人 東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内 |
| (43) 公開日 | 平成28年5月16日(2016.5.16) | 審査官 | 西垣 歩美 |
| 審査請求日 | 平成29年9月22日(2017.9.22) | | |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】フレキシブル基板上への気相成長法による成膜方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

フレキシブル基板上に薄膜を作製する成膜方法であって、
真空チャンバー内の、金属または珪素を含む原料ガスが導入された第1のゾーンを、前記フレキシブル基板に通過させ前記原料ガスに含まれる成分を前記フレキシブル基板に吸着させる工程と、

前記真空チャンバー内の、前記第1のゾーンと隔てられた、金属または珪素を含む複数のターゲット材を備えた第2のゾーンを、前記フレキシブル基板に通過させスパッタ成膜を行う工程とを含み、

前記スパッタ成膜を行う工程において、

2つの前記ターゲット材により前記フレキシブル基板の両面を挟んで両面成膜をする、成膜方法。

【請求項2】

前記第1のゾーンを前記フレキシブル基板に通過させる工程と前記第2のゾーンを前記フレキシブル基板に通過させる工程との間に、不活性ガスが導入された第3のゾーンを、前記フレキシブル基板に通過させる工程をさらに含む、請求項1に記載の成膜方法。

【請求項3】

前記原料ガスに含まれる金属の成分が、前記ターゲット材に含まれる金属の成分と同じである、請求項1または2に記載の成膜方法。

【請求項4】

前記原料ガスに含まれる金属の成分が、前記ターゲット材に含まれる金属の成分とは異なる、請求項 1 または 2 に記載の成膜方法。

【請求項 5】

前記ターゲット材が、珪素を含む、請求項 1 または 2 に記載の成膜方法。

【請求項 6】

前記スパッタ成膜を行う工程において前記フレキシブル基板の両面を挟む 2 つの前記ターゲット材は、含まれる材質の成分または当該成分の割合が相異なる、請求項 1、2 及び 5 のいずれかに記載の成膜方法。

【請求項 7】

前記第 2 のゾーンでは、反応性スパッタにより成膜が行われる、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の成膜方法。

10

【請求項 8】

前記第 2 のゾーンを、前記フレキシブル基板が 1 回通過した時に成膜されるスパッタ膜の膜厚が 0.2 nm 以上である、請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の成膜方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、フレキシブル基板上に薄膜を形成する成膜方法に関する。より詳しくは、フレキシブル基板を断続的または連続的に搬送しながらフレキシブル基板上に薄膜を形成する方法であって、気相による堆積（デポジション）を利用した真空成膜法に関する。

20

【背景技術】

【0002】

気相を用いて薄膜を形成する方法は、大別して化学的気相成長法（CVD: Chemical Vapor Deposition）と物理的気相成長法（PVD: Physical Vapor Deposition）とがある。

【0003】

PVDとして代表的なものには真空蒸着法やスパッタ法などがあり、特にスパッタ法では一般に装置コストは高いが膜質と膜厚との均一性に優れた高品質の薄膜の作製が行えるため、表示デバイスなどに広く応用されている。ただし膜に欠陥を含むことがある。

【0004】

30

CVDは真空チャンパー内に原料ガスを導入し、熱エネルギーによって基板上で1種類あるいは2種類以上のガスを分解または反応させて固体薄膜を成長させるものである。反応を促進させたり、反応温度を下げたりするため、プラズマや触媒（Catalyst）反応を併用するものもある。プラズマを併用するものをPECVD（Plasma Enhanced CVD）、触媒反応を併用するものをCat-CVD（Catalytic CVD）と呼ぶ。化学的気相成長法は成膜欠陥が少ないという特徴を有し、ゲート絶縁膜の成膜など半導体デバイス製造工程に主に適用されているが、成膜に比較的高温が必要というデメリットもある。

【0005】

原子層堆積法（ALD: Atomic Layer Deposition）は、表面吸着した物質を表面における化学反応によって原子レベルで1層ずつ成膜していく方法であり、CVDに分類される。ALDが一般的なCVDと区別されるのは、一般的なCVDが単一のガスまたは複数のガスを同時に用いて基板上で反応させて薄膜を成長させるのに対して、ALDでは前駆体（またはプリカーサーともいう）と呼ばれる活性に富んだガスと反応性ガス（これもALDでは前駆体と呼ばれる）とを交互に使い、基板表面における吸着と続く化学反応によって原子レベルで1層ずつ薄膜を成長させていく特殊な成膜方法にある。

40

【0006】

具体的には、表面吸着において表面がある種のガスで覆われるとそれ以上そのガスの吸着が生じない自己制限（self-limiting）効果を利用し、表面が前駆体を1

50

層吸着したところで未反応の前駆体を排気する。続いて反応性ガスを導入して先の前駆体を酸化または還元して所望の組成を有する薄膜を1層得たのち反応性ガスを排気する。これを1サイクルとしこのサイクルを繰り返して、1サイクルで1層ずつ、薄膜を成長させていくものである。従ってALDでは薄膜は二次元的に成長する。ALDでは、従来の蒸着法やスパッタ法などとの比較ではもちろん、一般的なCVDなどと比較しても成膜欠陥が少ないことが特徴であり、様々な分野に応用が期待されている。

【0007】

ALDでは、第2の前駆体を分解し、基板に吸着している第1の前駆体と反応させる工程において、反応を活性化させるためにプラズマを用いる方法があり、これはプラズマ活性化ALD(PEALD: Plasma Enhanced ALD)または単にプラズマALDと呼ばれる。

10

【0008】

ALDは他の成膜法と比較して斜影効果が無いなどの特徴があるため、ガスが入り込める隙間があれば成膜が可能であり、高アスペクト比を有するラインやホールの被覆のほか3次元構造物の被覆用途でMEMS(Micro Electro Mechanical Systems)関連にも応用が期待されている。

【0009】

以上述べてきたような成膜法を用いて薄膜を形成する対象は、ウェハーやフォトマスクなどの小さな板状の基板、ガラス板などの大面積でフレキシブル性が無い基板、またはフィルムなどの大面積でフレキシブル性がある基板、など様々な存在する。これに対応してこれらの基板に薄膜を形成するための量産設備では、コスト、取り扱いの容易さ、成膜品質などによって様々な基板の取り扱い方法が提案され、実用化されている。

20

【0010】

例えばウェハーでは基板1枚を成膜装置に供給して成膜して、その後、次の基板へ入れ換えて再び成膜を行う枚葉式や、複数の基板をまとめてセットし全てのウェハーに同一の成膜を行うバッチ式等がある。

【0011】

また、ガラス基板などに成膜を行う方法には、成膜の源となる部分に対して基板を逐次搬送しながら同時に成膜を行うインライン式や、さらには、主にフレキシブル基板に対してはロールから基板を巻き出し、搬送しながら成膜を行い、別のロールに基板を巻き取る、いわゆるロールツーロールによるウェブコーティング方式がある。フレキシブル基板だけでなく、成膜対象となる基板を連続搬送できるようなフレキシブルなシートまたは一部がフレキシブルとなるようなトレイに載せて搬送/連続成膜する方式も、ウェブコーティング方式に含まれる。

30

【0012】

いずれの成膜法、基板取り扱い方法も、コスト、品質、取り扱いの容易さなどから判断して最適な組み合わせが採用されている。

【0013】

ALDの欠点としては、特殊な材料を使用する点やそのコスト等が挙げられるが、最大の欠点は、ALDは1サイクルで1層ずつ原子レベルの薄膜を成長させていく方法であるため、蒸着やスパッタ等の成膜法と比較しても5倍~10倍ほど成膜速度が遅いことにある。

40

【0014】

これを解決するため、1つのチャンバーで前駆体の供給と排気を繰り返す従来の方法(これを時間分割型という)から、チャンバーを幾つかのゾーンに分割しそれぞれのゾーンには単一の前駆体またはパージガスを供給して、各ゾーン間を基板が行き来する空間分割型が提案されている(例えば特許文献1)。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0015】

50

【特許文献1】国際公開第2007/112370号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0016】

空間分割型ALD成膜法の登場で成膜速度の問題は大きく改善された。しかしCVDやスパッタ法と比較すると成膜速度は未だ充分ではなく、成膜コストが高くなる一因となっている。ロールツーロールALD成膜において、飽和吸着を実現するなど理想的な成膜条件が整った場合、フレキシブル基材を搬送する速度が成膜速度を決定する。膜厚を厚くするためには基板が少なくとも2つのゾーンを行き来する領域を増やす、すなわち装置を大規模化する必要がある、やはりコスト高の要因となる。そして作製される膜の耐久性を高めるために、ある程度の膜厚が必要となる。

10

【0017】

成膜速度向上のため、反応性ガスを常時流し、前駆体の導入はパルス化するというAtomic vapor deposition (AVD)なるものも発明されている。ただし、これは時間分割型のバッチ成膜装置を対象としたもので、空間分割型のロールツーロール成膜には向かない。

【0018】

本発明の目的は、フレキシブル基材上に薄膜を形成する成膜方法であって、装置全体を小型化可能とし、また効率を向上させて生産性を向上させるための成膜方法を提供することである。

20

【課題を解決するための手段】

【0019】

上記課題を解決するための本発明の一局面は、フレキシブル基材上に薄膜を作製する成膜方法であって、真空チャンバー内の、金属または珪素を含む原料ガスが導入された第1のゾーンを、フレキシブル基材に通過させ原料ガスに含まれる成分をフレキシブル基材に吸着させる工程と、真空チャンバー内の、第1のゾーンと隔てられた、金属または珪素を含む複数のターゲット材を備えた第2のゾーンを、フレキシブル基材に通過させスパッタ成膜を行う工程とを含み、スパッタ成膜を行う工程において、2つのターゲット材によりフレキシブル基材の両面を挟んで両面成膜をする、成膜方法である。

【0020】

また、第1のゾーンをフレキシブル基材に通過させる工程と第2のゾーンをフレキシブル基材に通過させる工程との間に、不活性ガスが導入された第3のゾーンを、フレキシブル基材に通過させる工程をさらに含んでもよい。

30

【0021】

また、原料ガスに含まれる金属の成分が、ターゲット材に含まれる金属の成分と同じであってもよい。

【0022】

また、原料ガスに含まれる金属の成分が、ターゲット材に含まれる金属の成分とは異なってもよい。

【0023】

また、ターゲット材が、珪素を含んでもよい。

40

【0024】

また、スパッタ成膜を行う工程においてフレキシブル基材の両面を挟む2つのターゲット材は、含まれる材質の成分または当該成分の割合が相異なってもよい。

【0025】

また、第2のゾーンでは、反応性スパッタにより成膜が行われてもよい。

【0026】

また、第2のゾーンを、フレキシブル基材が1回通過した時に成膜されるスパッタ膜の膜厚が0.2nm以上であってもよい。

【発明の効果】

50

【0027】

本発明に係る成膜方法を用いることにより、高品質な膜をスパッタ成膜よりも高い成膜速度で得ることができるため、生産性の高い成膜方法を提供することができる。また、装置を小型化することができる。さらに、スパッタ成膜特有の成膜欠陥が膜に含まれることを低減することができる。

【図面の簡単な説明】

【0028】

【図1】本発明の一実施形態に係る成膜方法を実現する真空チャンバーの模式断面図

【発明を実施するための形態】

【0029】

本発明に係る成膜方法は、フレキシブル基板上に薄膜を作製する成膜方法であって、真空チャンバー内の、金属または珪素を含む原料ガスが導入された第1のゾーンを、フレキシブル基板に通過させ原料ガスに含まれる成分をフレキシブル基板に吸着させる工程と、真空チャンバー内の、第1のゾーンと隔てられた、金属または珪素を含むターゲット材を備えた第2のゾーンを、フレキシブル基板に通過させスパッタ成膜を行う工程とを含む。

【0030】

フレキシブル基板が第1のゾーンを通過する過程で金属または珪素を含む原料ガスは、フレキシブル基板に存在するホールやピットも含め3次的にフレキシブル基板全体を覆う。フレキシブル基板が続く第2のゾーンを通過する過程でスパッタ成膜によってスパッタリングターゲットを構成する成分を含む薄膜の形成が期待できる。これにはスパッタ成膜条件によって数原子層から数100原子層分の膜厚の堆積が期待できる。これを繰り返すことにより第1のゾーンでは1原子層レベルの薄膜が、第2のゾーンではスパッタ成膜による厚膜が得られることになる。スパッタ成膜法は欠陥の多い成膜法ではあるが、たとえ欠陥があったとしても、第1のゾーンにおいて原料ガスがその欠陥までも覆うことにより、全体として良好な薄膜を形成できる。これらは誘電膜、ガスバリア膜などに適用可能である。

【0031】

また、第1のゾーンをフレキシブル基板に通過させる工程と第2のゾーンをフレキシブル基板に通過させる工程との間に、不活性ガスが導入された第3のゾーンを、フレキシブル基板に通過させる工程をさらに含んでもよい。第1のゾーンと第2のゾーンとの間でのガスのミキシングを抑えることができ、チャンバー内壁やフレキシブル基板上への予期しない薄膜堆積を抑制することができる。

【0032】

また、原料ガスに含まれる金属の成分が、ターゲット材に含まれる金属の成分と同じになると、単一材料の薄膜を作製することができる。

【0033】

一方で、原料ガスに含まれる金属の成分が、ターゲット材に含まれる金属の成分とは異なるようにすると、複数種の金属を含む混合薄膜または複合薄膜を作製することができる。なお、「金属の成分」とは、原料ガスおよびターゲット材に含まれる全ての成分のみを意味するだけでなく、主たる金属の成分(原子比、重量比等)について意味する場合も含む。

【0034】

これらは薄膜の用途によって選択可能である。

【0035】

また、ターゲット材が、珪素を含むことにより、珪素含有薄膜作製のためには高価である珪素含有原料ガスを使用しなくても、スパッタ成膜の工程で珪素含有薄膜を形成することができる。

【0036】

また、第2のゾーンが、含まれる材質または含まれる材質の構成割合が異なる複数のターゲット材を備えることで、作製される薄膜に組成のバリエーションを持たせることがで

10

20

30

40

50

きる。

【0037】

また、スパッタ成膜法として、反応性スパッタを使用すると、メタルなど安価な非酸化物ターゲットを用いることができる。

【0038】

また、第2のゾーンを、フレキシブル基材が1回通過した時に成膜されるスパッタ膜の膜厚を0.2nm以上とすると、成膜速度の向上を効果的に図ることができる。

【0039】

以下では、図1を参照して、本発明の一実施形態について、詳細に説明する。図1は、本発明の一実施形態に係る成膜方法を実現するための真空チャンバーの模式断面図である

10

【0040】

真空チャンバー100は仕切り板202によって少なくとも3つのゾーンに隔てること
ができる。各ゾーンをフレキシブル基板205が往来する。第1のゾーン101へは原料
ガスが導入される。第2のゾーン102はスパッタリングターゲット203が設置されて
おり、成膜する目的の膜種に対応したターゲット材がセットされる。スパッタリングター
ゲット203は材質、組成比の面で全て同じものを用いてもよいし、1つだけあるいは複
数あるいはそれぞれにおいて異なるものを用いてもよい。図から明らかなように、複数の
スパッタリングターゲット203の間に他のスパッタリングターゲット204を配置し、
フレキシブル基板205をスパッタリングターゲット203、204で挟むように用いる
と、両面成膜が可能である。スパッタリングターゲット203とスパッタリングターゲッ
ト204とに異なる材料を使用すると、フレキシブル基板205の一方の面と他方の面と
で異なる材質の薄膜を形成することができる。

20

【0041】

この時、原料ガスに主として含まれる金属または珪素のうちの主たる成分が、スパッタ
リングターゲットに含まれる金属または珪素のうちの主たる成分と同じになるようにすると
、同一種の(単一の)薄膜を形成することができる。反対にそれらが相異なるようにすると
、複数種の成分を有する薄膜を作製することができる。膜を構成する成分のうち、スパ
ッタ成膜の成分が多く反対に第1のゾーン101において吸着する原料ガスの成分が少な
い場合は、原料ガスの成分をスパッタ膜へのドーピング材料として適用する事もできる。

30

【0042】

フレキシブル基板205を成膜装置の真空チャンバー100にセットしてチャンバーを
真空状態にする。求められる真空度は製造する膜の膜質や許される処理速度などによって
変わってくるため、一義的に決定することは適当ではない。フレキシブル基板205の材
質はPET(ポリエチレンテレフタレート)やPEN(ポリエチレンナフタレート)、ポ
リイミドなどの他、フィルムや紙、布など、本装置構成での基板の搬送に耐えられるもの
であれば適用可能である。薄化して曲げられるようになった珪素やガラスでもよい。上記
を含む複合材料でもよい。

【0043】

必要であれば真空チャンバー100を適宜加熱する。

40

【0044】

続いて第1のゾーン101に金属または珪素を含む原料ガスを、第2のゾーン102に
アルゴンガスを導入する。第2のゾーン102で反応性スパッタを実施する場合には酸素
などの反応性ガスも併せて導入するが、プレスパッタによるターゲット表面クリーニング
などはこの時に済ませておく。

【0045】

第3のゾーン103にはパージガスとして、不活性なアルゴンまたは窒素ガスを導入す
るとよい。この時、第3のゾーン103のガス圧が、他の領域のガス圧よりも最も高くな
るように設定するとよい。これにより第1のゾーン101に導入した前駆体と第2のゾ
ーン102に導入したスパッタ用のガスとが混合する可能性やその割合を低くできる。なお

50

、例えばスパッタ用のガスとして第1のゾーン101に導入した原料ガスに対して不活性な種を選択する場合はこの限りではない。

【0046】

次いで、フレキシブル基板205の搬送を開始すると共にスパッタ成膜を行う。一般的なDCスパッタリングが使用できるが、カソード(ターゲット)の数によっては高周波やマイクロ波、誘導結合プラズマ(ICP)などもプラズマ励起源として使用できる。アーキング抑止のため公知の技術を適用してもよい。例えばパルス化DC電源の使用や、アークカット制御回路付きDC電源の使用などがこれに当たる。

【0047】

スパッタ成膜時にプラズマへ投入する電力は所望の膜質、成膜速度によって自由に設定することができる。一般にスパッタ成膜では放電電力に比例して作製される膜の膜厚は厚くなる。成膜厚さを好適に設定することで、前記原料ガスの吸着とスパッタによる成膜を好適に相補的に交互に繰り返し行うことができる。

10

【0048】

所望の膜厚になるまでフレキシブル基板205を第1のゾーン101と第2のゾーン102との間で往来させる。基板搬送のスピードは膜質からの要求及び許容されるスループットによって制限されるため、規定することは好適ではない。

【0049】

所望の膜厚になるまで成膜を実施したあとは、プラズマをオフにし、原料ガスその他のガスの供給を止め、真空チャンバー100を真空引きしてチャンパー内に残ったガスを完全に排気した後、真空チャンパー100をベントしてフレキシブル基板205を取り出す。ロールツーロールで別チャンパーからフレキシブル基板205の巻き出し・巻き取りを行うケースでは別チャンパーをベントして成膜済みのロールを取り出す。

20

【0050】

以上で成膜が完了する。

【産業上の利用可能性】

【0051】

本発明はフレキシブル基板を搬送しながらフレキシブル基板上に薄膜を作製する工程等において用いることができる。

【符号の説明】

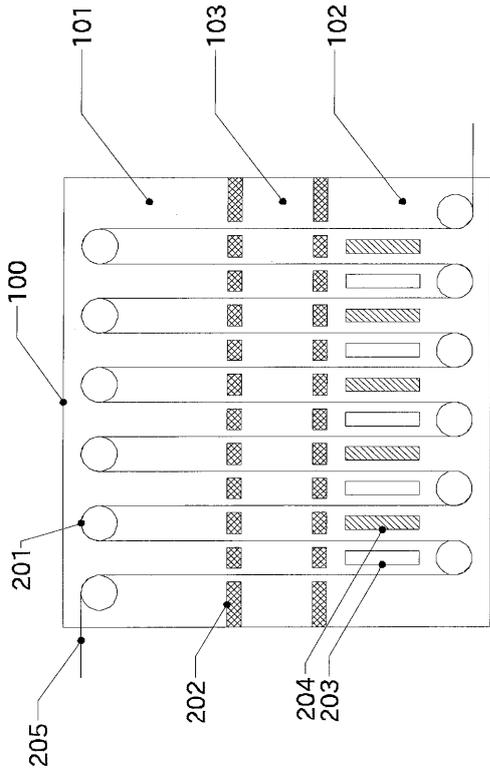
30

【0052】

- 100 真空チャンパー
- 101 第1のゾーン
- 102 第2のゾーン
- 103 第3のゾーン
- 201 ロール
- 202 ゾーンセパレーター
- 203 スパッタリングターゲット
- 204 スパッタリングターゲット
- 205 フレキシブル基板

40

【図 1】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特表2002-538307(JP,A)
特開2011-096986(JP,A)
特開平07-176481(JP,A)
特開平09-307128(JP,A)
国際公開第2007/112370(WO,A1)
特開2006-183145(JP,A)
特開2014-027191(JP,A)
米国特許第04420385(US,A)
米国特許出願公開第2010/0078312(US,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C23C 14/00 - 14/58
C23C 16/455
C23C 16/54
H01L 21/205
H01L 21/31 - 21/36